

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-162962

(P2001-162962A)

(43) 公開日 平成13年6月19日 (2001.6.19)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコート* (参考)
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 0 9 6
7/11	5 0 1	7/11	5 0 1 2 H 1 1 4

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-346321

(22) 出願日 平成11年12月6日 (1999.12.6)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 喜多 信行

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱性平版印刷版用原板

(57) 【要約】

【課題】 高感度で印刷時の汚れ難さに優れ、さらに、保管時および取り扱い時の汚染を防止した現像不要の感熱性平版印刷用原板を提供する。

【解決手段】 支持体上に、熱により親水性から親油性に変化するポリマーまたは親油性から親水性に変化するポリマーを含有する層および光熱変換剤を含有する水溶性オーバーコート層を、この順に設けた感熱性平版印刷用原板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、熱により親水性から親油性に変化するポリマーまたは親油性から親水性に変化するポリマーを含有する層、および光熱変換剤を含有する水溶性オーバーコート層を、この順に設けた感熱性平版印刷用原板。

【請求項2】 親油性から親水性に変化するポリマーがスルホン酸に変化する側鎖を有するポリマーであることを特徴とする請求項1記載の感熱性平版印刷用原板。

【請求項3】 支持体がアルミニウム基板であることを特徴とする請求項1または2記載の感熱性平版印刷用原板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、現像不要のコンピュータ・ツウ・プレートシステム用の感熱性平版印刷用原板に関する。より詳しくは、デジタル信号に基づいた赤外線走査露光による画像記録が可能であり、画像記録したものは従来のような液体による現像工程を経ることなしに、そのまま印刷機に装着して印刷することが可能な平版印刷用原板に関する。

【0002】

【従来の技術】近年進展が目覚ましいコンピュータ・ツウ・プレートシステム用印刷版については、多数の研究がなされている。その中で、より一層の工程合理化と廃液処理問題の解決を目指すものとして、露光後、現像処理することなしに印刷機に架けられる現像不要な平版印刷用原板が研究され、種々の方法が提案されている。有望な方法の一つは、熱により親水性ポリマーを親油性ポリマーに、または、親油性ポリマーを親水性ポリマーに変化させる反応性ポリマーによる化学反応を利用した方法である。

【0003】このような熱による記録のコンピュータ・ツウ・プレートシステムへの利用においては、赤外線レーザ走査露光が好適に使われるが、その中で、感熱性平版印刷用原板の感度が高いことが、低出力の装置で迅速な露光作業を可能にする上で極めて重要である。そのために、感熱性平版印刷用原板には光熱変換剤と呼ばれる赤外線を吸収し発熱する染料または顔料が使用される。

【0004】EP924,065号公報には、支持体上に、マレイン酸、フマル酸あるいはイタコン酸などのモノマーの(共)重合体である親水性カルボキシ基を側鎖にもつポリマーを含む画像形成層を設け、赤外線レーザ露光によって露光部を親油性に変え、現像処理をしないでそのまま印刷機に架けて印刷できる感熱性平版印刷用原板が開示されている。その中で、画像形成を露光によって行う場合には、画像形成層に必ず光熱変換剤を含有させることが記載されている。

【0005】特開平10-282642号公報、特開平10-282644号公報、特開平10-282646

号公報および特開平10-282672号公報には、特定のスルホンイミド基、ジスルホン基またはスルホン酸エステル基を側鎖に有する親油性ポリマーを含有し、該ポリマーが熱および/または酸によりスルホン酸を有する親水性ポリマーに変換される層を設けたデジタルデータから直接製版可能で現像処理が不要な平版印刷用原板が開示されている。この中で、光熱変換剤を画像形成層に含有させることが好ましいと記載されている。

【0006】これらの公報では、光熱変換剤を主として画像形成層に含有させることにより高感度を達成している。この光熱変換剤は、低濃度では十分な感度が得られず、高感度を達成するためには、高濃度にする必要がある。しかし、画像形成層中の光熱変換剤が高濃度になると、反応性ポリマー中で光熱変換剤の結晶析出が起こったり、反応性ポリマーの特性を変化させるなどにより高感度が得にくくなりやすい問題がある。また、親油性反応性ポリマーを用いる場合には、親油性ポリマーと相溶性の良い親油性光熱変換剤が使用されるが、その光熱変換剤の親油性が、露光後親水性に変化したポリマーがもたらす非画像部の親水性を損ない、印刷時に地汚れしやすくなる問題がある。また、親水性反応性ポリマーを用いた現像不要の印刷用原板では、反応性ポリマーと光熱変換剤との共存の問題の他に、保管中あるいは取り扱い時に受けた親油性物質による版面の汚染が、そのまま印刷汚れになってしまう問題がある。

【0007】特開平7-186562号公報には、ピラニルメタクリレート(共)重合体等の親油性反応性ポリマーを用いる現像不要の平版印刷版が開示されていて、その中に、反応性ポリマーと光熱変換剤を同一層に存在させても良いが、光熱変換剤を画像形成層の下に別層に配置することにより、反応性ポリマーの特性を変化させる危険なしに光熱変換剤の多量使用を可能にすることも記載されている。しかし、光熱変換剤を画像形成層の下に支持体と接触している層に含有させる方法は、アルミニウムなどの金属支持体を用いた場合、光熱変換剤が赤外線を吸収して発生した熱を熱伝導性の高い金属支持体に拡散するため、上の画像形成層への熱伝導が減少して感度が上がり難い問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の問題を解決することにある。すなわち、高感度で印刷時の汚れ難さに優れ、さらに、保管時および取り扱い時の汚染を防止した現像不要の感熱性平版印刷用原板を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、画像形成層の上に、印刷機上で湿し水と接触すると直ちに溶解除去される水溶性オーバーコート層を設け該オーバーコート層に光熱変換剤を含有させることにより、光熱変換剤が反応性ポリマーの特性、非画像部の親水性を損なうこと

なく、光熱変換剤の含有量を増やすことが可能であること、光熱変換剤が赤外線を吸収して発生した熱を支持体に逃すことなく効率的に画像形成層に伝達できること、および、水溶性オーバーコート層によって印刷版の保管時や取り扱い時に親油性物質によって刷面が汚染されるのを防止できることを発見し、本発明に至った。すなわち、本発明は、以下の通りである。

【0010】1. 支持体上に、熱により親水性から親油性に変化するポリマーまたは親油性から親水性に変化するポリマーを含有する層および光熱変換剤を含有する水溶性オーバーコート層を、この順に設けた感熱性平版印刷用原板。

2. 親油性から親水性に変化するポリマーがスルホン酸に変化する側鎖を有するポリマーであることを特徴とする前記1記載の感熱性平版印刷用原板。

3. 支持体がアルミニウム基板であることを特徴とする前記1または2記載の感熱性平版印刷用原板。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0012】本発明に使用される水溶性オーバーコート層は印刷時容易に除去できるものであり、水溶性の有機又は無機の高分子化合物から選ばれた樹脂を含有する。ここで用いる水溶性の有機又は無機の高分子化合物としては、塗布乾燥によってできた被膜がフィルム形成能を有するもので、具体的には、ポリ酢酸ビニル（但し加水分解率65%以上のもの）、ポリアクリル酸及びそのアルカリ金属塩あるいはアミン塩、ポリアクリル酸共重合体及びそのアルカリ金属塩又はアミン塩、ポリメタクリル酸及びそのアルカリ金属塩又はアミン塩、ポリメタクリル酸共重合体及びそのアルカリ金属塩又はアミン塩、ポリアクリルアミド及びその共重合体、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリビニルピロリドン及びその共重合体、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸及びそのアルカリ金属塩又はアミン塩、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸共重合体及びそのアルカリ金属塩あるいはアミン塩、アラビアガム、繊維素誘導体（例えば、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、メチルセルローズ等）及びその変性体、ホワイテデキストリン、プルラン、酵素分解エーテル化デキストリン等を挙げることができる。また、目的に応じて、これらの樹脂を二種以上混合して用いることもできる。

【0013】上記水溶性樹脂と共に用いられる光熱変換剤としては、700nm以上の光を吸収する物質であればよく、種々の顔料や染料を用いる事ができる。顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス（C.I.）便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料技術協会編、

1977年刊）、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）に記載されている顔料が利用できる。

【0014】顔料の種類としては、黒色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

【0015】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理をほどこして用いてもよい。表面処理の方法には親水性樹脂や親油性樹脂を表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シリカゾル、アルミナゾル、シランカップリング剤やエボキシ化合物、イソシアネート化合物等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。これらの顔料中、赤外線、もしくは近赤外線を吸収するものが、赤外線もしくは近赤外線を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

【0016】そのような赤外線又は近赤外線を吸収する顔料としてはカーボンブラック、親水性樹脂でコートされたカーボンブラックやシリカゾルで変性されたカーボンブラックが好適に用いられる。これらの中でも特に水溶性の樹脂と分散しやすく、かつ親水性を損わないものとして、親水性樹脂やシリカゾルで表面がコートされたカーボンブラックが有用である。

【0017】顔料の粒径は0.01 μ m～1 μ mの範囲にあることが好ましく、0.01 μ m～0.5 μ mの範囲にあることが更に好ましい。顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載がある。

【0018】染料としては、市販の染料および文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン

染料などの染料が挙げられる。これらの染料中、赤外線、もしくは近赤外線を吸収するものが、赤外線もしくは近赤外線を発光するレーザーでの利用に適する点で特に好ましい。

【0019】赤外線又は近赤外線を吸収する染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム染料、英国特許434,875号記載のシアニン染料や米国特許第4,756,993号記載の染料、米国特許第4,973,572号記載のシアニン染料、特開平10-268512号記載の染料を挙げることができる。

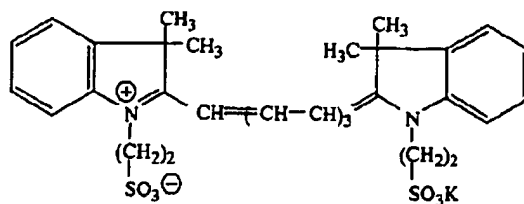
【0020】また、染料として米国特許第5,156,

938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン染料、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物、エポリン社製EpolightIII-178、EpolightIII-130、EpolightIII-125等も好ましく用いられる。これらの染料の中で、特に好ましい具体例を以下に構造式で列挙する。

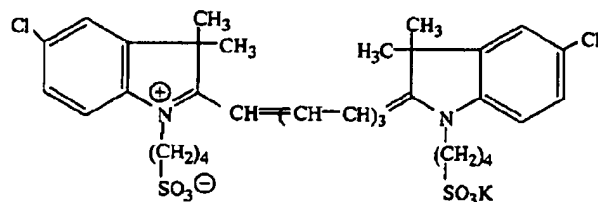
【0021】

【化1】

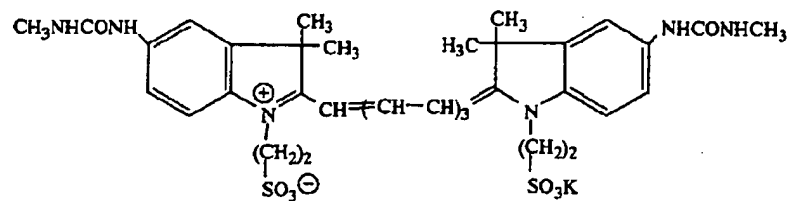
(D-1)



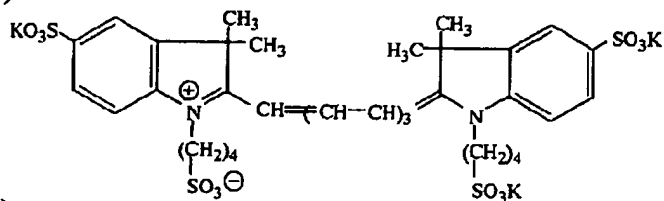
(D-2)



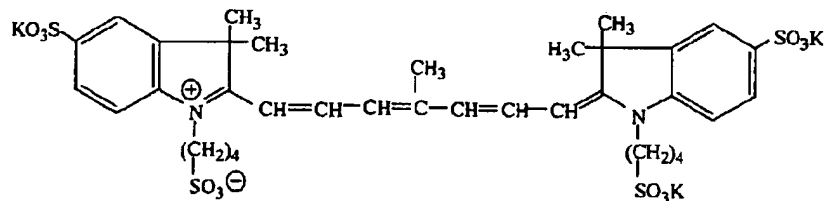
(D-3)



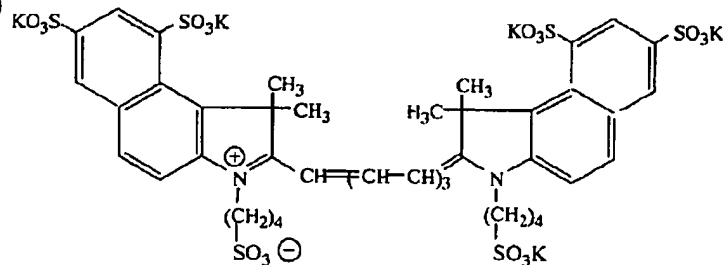
(D-4)



(D-5)

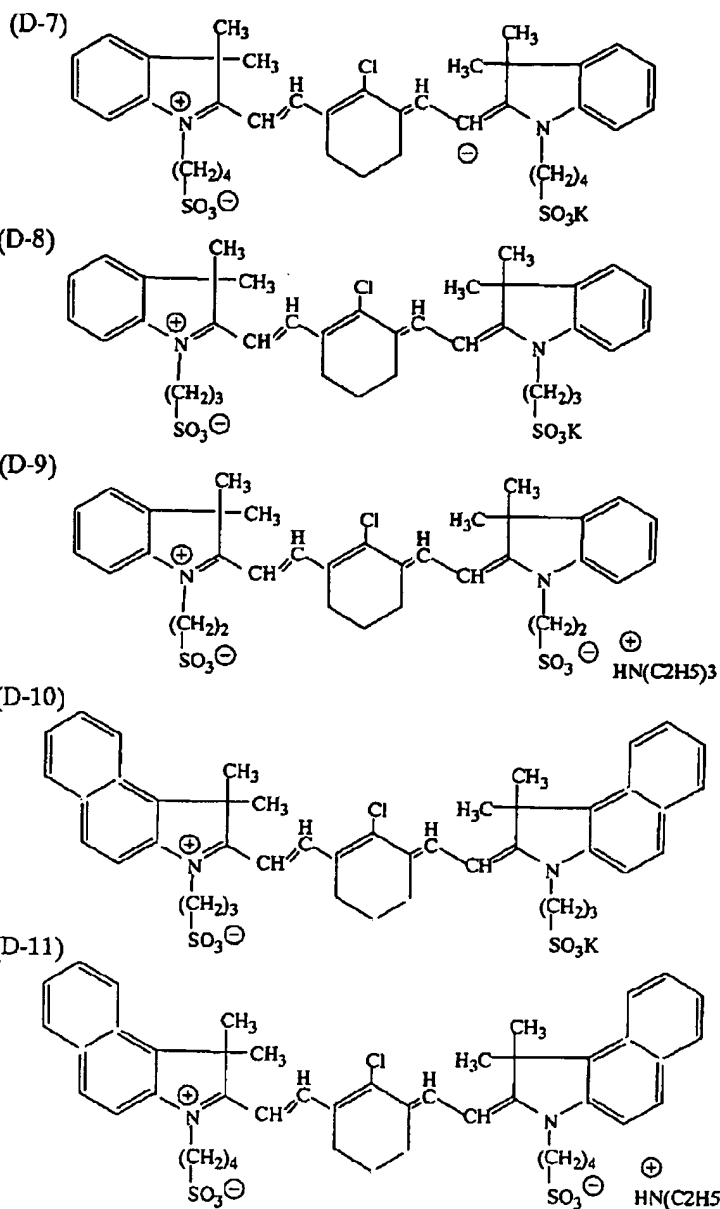


(D-6)



[0022]

【化2】



【0023】顔料又は染料は、オーバーコート層全固形分中の1～70重量%、好ましくは2～50重量%、染料の場合、特に好ましくは2～30重量%、顔料の場合、特に好ましくは20～50重量%の割合である。顔料又は染料の添加量が上記範囲より少なすぎると感度が低くなり、また上記範囲より多すぎると層の均一性が失われ、層の耐久性が悪くなる。

【0024】その他、オーバーコート層には塗布の均一性を確保する目的で、水溶液塗布の場合には主に非イオン系界面活性剤を添加することができる。このような非イオン系界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン

ドデシルエーテル等を挙げることが出来る。上記非イオン系界面活性剤のオーバーコート層の全固形物中に占める割合は、0.05～5重量%が好ましく、より好ましくは1～3重量%である。

【0025】本発明に用いるオーバーコート層の厚みは0.05 μ mから4.0 μ mが好ましく、更に好ましい範囲は0.1 μ mから1.0 μ mである。厚すぎると、印刷時オーバーコート層を除去するのに時間がかかり、また多量に溶けだした水溶性樹脂が湿し水に影響を与え、印刷時ローラストリップが発生したり、インキが画像部に着肉しない等の悪影響が出てくる。また薄すぎると皮膜性が損なわれる場合がある。

【0026】本発明に用いる画像形成層は、熱により親水性から親油性に変化するポリマーまたは親油性から親

水性に変化するポリマーを含有する層である。

【0027】本発明に用いる熱により親水性から親油性に変化するポリマーとしては、EP924、065号公報に記載のマレイン酸、フマル酸あるいはイタコン酸などのモノマーの（共）重合体である親水性カルボキシ基を側鎖にもつポリマーが用いられる。具体的には、GAN TREZ AN139BF（米国GAF社製ビニルメチルエーテル、マレイン酸、無水マレイン酸共重合体）を挙げることができる。

【0028】本発明に用いる熱により親油性から親水性に変化するポリマーとしては、特開平7-186562号公報、同10-282642号公報、同10-282644号公報、同10-282646号公報および同10-282672号公報などに記載の、加熱下および／または酸の作用下で親水基を形成するポリマーが用いられる。

【0029】具体的には、熱および／または酸によりカルボン酸に変換される α -アルキルカルボキシレート類、 α -アルキルカーボネート類、カルボン酸ベンジル類、アルコキシアルキルエステル類またはテトラヒドロピラニルエステル類を疎水性側基に有するポリマーを挙げることができる。より具体的には、テトラヒドロピラニルメタクリレートの単独重合体又は共重合体を挙げることができる。

【0030】さらに、熱および／または酸によりスルホン酸に変換されるスルホン酸エステル基、ジスルホン基、または、*sec*-または*tert*-スルホンアミド基を側鎖に有するポリマーを挙げることができる。より具体的には、4-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジル=4-スチレンスルホナート、4-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジル=4-アクリロイルアミノベンゼンスルホナート、4-(テトラヒドロピラン-2-オキシ)ベンジル=4-スチレンスルホナート、4-(1-(4-メトキシフェニル)エチルオキシ)ベンジル=4-スチレンスルホナート、4-*tert*-ブトキシベンジル=4-スチレンスルホナート、2-(*tert*-ブトキシカルボニルオキシ)エチル=4-スチレンスルホナート、2-トリフルオロエチル=4-スチレンスルホナート、1-メチル-1-プロペニル=4-スチレンスルホナート、2-アセチル-2-*tert*-ブトキシプロピル=4-スチレンスルホナート、シクロヘキシル-4-ビニルフェニルジスルホン、N、N-ビスベンゼンスルホニル-4-ビニルベンゼンスルホンアミド、N-ベンゼンスルホニル-N-メチル-4-ビニルベンゼンスルホンアミドなどから誘導される重合体または共重合体を挙げることができる。

【0031】これらの中で、熱および／または酸によりスルホン酸を生成するポリマーが、高い親水性を示す点で特に好ましい。

【0032】本発明の親油性反応性ポリマーを使用した

画像形成層には、感度向上の観点から熱により酸を発生する化合物（以下、「酸発生剤」という場合がある）を含有させることが好ましい。本発明に係る酸発生剤としては、熱の作用により酸を発生させる公知の化合物を選択して用いることができる。

【0033】公知の酸発生剤としては、特開平10-282644号公報に列記されている酸発生剤を挙げることができる。特に有効に用いられる酸発生剤としては、トリハロメチル基が置換した*S*-トリアジン化合物またはオキサゾール化合物、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアソニウム塩等を挙げることができる。

【0034】具体例として、4-フェニル-2、6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、4-(4-メトキシフェニル)-2、6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、4-(4-メトキシ-1-ナフチル)-2、6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、4-(4-(N、N-ビス(エトキシカルボニルメチル)アミノ)フェニル)-2、6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-(4-メチルスチリル)-5-トリクロロメチル-1、3、4-オキサジアゾール、ジフェニルヨードニウムのBF₄塩、PF₆塩またはアントラキノンスルホン酸塩、トリフェニルスルホニウムのBF₄塩またはPF₆塩、ビス(4-クロロフェニル)ジスルホン、ビス(4-メチルフェニル)ジスルホンなどを挙げることができる。

【0035】これらの酸発生剤の含有量は、画像形成層の組成物全固形分に対して通常0.1~30重量%、より好ましくは1~15重量%である。1%より少ないと感度が低くなり、15%より多いと画像強度が落ちる可能性がある。

【0036】本発明の画像形成層には、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)など、あるいは特開昭62-293247号公報、特開平9-179290号に記載されている染料を挙げることができる。なお、添加量は、感光層の組成物全固形分に対し、0.01~10重量%の割合である。

【0037】また、本発明の平版印刷用原版の画像形成層には、印刷条件に対する安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開

昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の感光層の組成物全固形物中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0038】さらに本発明の平版印刷用原版の画像形成層には、必要に応じ、塗膜の柔軟性などを付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタクリル酸のオリゴマーおよびポリマー等が用いられる。

【0039】本発明の平版印刷用原版の画像形成層の塗布液には、塗布性を良好化するための界面活性剤としてよく知られた化合物であるフッ素系界面活性剤やシリコン系界面活性剤も用いることができる。具体的にはパーフルオロアルキル基やジメチルシロキサン基を有する界面活性剤が塗布面状を整えることで有用である。具体例としては、メガファックF-177(大日本インキ化学工業(株)製)を挙げることができる。好ましい添加量は、感光層の全組成物固形分中0.01~1重量%さらに好ましくは0.05~0.5重量%である。

【0040】本発明の平版印刷用原版の画像形成層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固

形分)の濃度は、好ましくは1~50重量%である。

【0041】本発明の画像形成層の塗布、乾燥後に得られる支持体上の乾燥塗布量は、一般的に0.5~5.0 g/m²が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

【0042】本発明に使用する画像形成層を塗布される基板としては、寸度的に安定な板状物が用いられる。紙、親油性のプラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、ニッケル、ステンレス鋼板等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記の金属がラミネート又は蒸着された紙もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【0043】好ましい基板は、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、アルミニウム又は銅板、もしくは親油性のプラスチックフィルムがラミネートされているアルミニウム又は銅板である。

【0044】本発明に使用されるアルミニウム板は、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜利用することができる。

【0045】アルミニウム板を使用するに先立ちその表面を粗面化することが好ましい。粗面化により有機高分子からなるインキ受容層を塗布した場合、基板との接着性が容易に確保できる。粗面化は、公知公用のアルミニウム板表面処理技術を用いることができる。

【0046】本発明の感熱性平版印刷用原版は熱により画像形成される。具体的には、熱記録ヘッド等による直接画像記録、赤外線レーザによる走査露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光や赤外線ランプ露光などが用いられるが、波長700~1200 nmの赤外線を放射する半導体レーザ、YAGレーザ等の固体高出力赤外線レーザによる露光が好適である。画像露光された本発明の印刷用原版はそれ以上の処理なしに印刷機に装着することができる。インキと湿し水を用いて印刷を開始すると、オーバーコート層は湿し水との接触により速やかに溶解除去され、画像形成層の親油性部分にインキが着肉し印刷が開始される。

【0047】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0048】実施例1

(アルミニウム基板の作製)厚み0.24 mmのアルミ

ニウム板(材質1050)を、ナイロンブラシと400メッシュのパミストン水懸濁液を用いてその表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を15重量%水酸化ナトリウム水溶液に浸してエッチングをした後、水洗した。さらに1重量%硝酸で中和し、次に0.7重量%硝酸水溶液中で矩形波交番波形電流を用い、160クーロン/dm²の陽極時電流量で電解粗面化処理を行った。水洗後、10重量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸してエッチングした後、水洗した。次に30重量%硫酸水溶液(塗布液A)

4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジル=4-スチレンスルホナートの重合体(重量平均分子量1.5万)	4.0g
ジフェニルヨードニウムアントラキノンスルホン酸塩	0.15g
ビクトリアピュアブルーBOH変成染料 (対イオンを1-ナフタレンスルホナートに変成)	0.05g
メガファックF-177 (大日本インキ化学工業(株)製フッ素系界面活性剤)	0.06g
メチルエチルケトン	20g
γ-ブチロラクトン	10g
1-メトキシ-2-プロパノール	8g
水	2g

【0051】(オーバーコート層の塗布)画像形成層を塗布した上記の基板上に、下記組成のオーバーコート層塗布液を液量12ml/m²となるように塗布し、10

(オーバーコート層塗布液)

ポリアクリル酸(重量平均分子量25,000)	4g
本明細書記載の水溶性染料(D-11)	0.8g
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.1g
水	76g

【0052】得られた平版印刷用原版を、カナダCREO社製のトレンドセッター(40Wの830nm半導体レーザーを搭載プレートセッター)に取付け、800mJ/cm²のエネルギーで露光した。露光した原版をそのまま何の処理もしないでハリスオーレリア印刷機に取付け、エッチ液含有10容量%イソプロピルアルコール水溶液からなる湿し水とインキを用いて印刷した。その結果、汚れのない良好な印刷物が得られた。また、湿し水量を標準から2目盛り絞った条件でも汚れは発生しなかった。

【0053】比較例1

実施例1で用いた塗布液Aに代えて、塗布液Aに下記構造のシアニン染料(D-a)を0.24gを添加した塗布液を実施例1と同様にして塗布し、画像形成層を設け

液中に浸してデスマットした後、水洗した。さらに、20重量%硫酸水溶液中で直流電流を用いて陽極酸化処理を行い、酸化皮膜量2.7g/m²とし、次いで水洗、乾燥した。

【0049】(画像形成層の塗布)上記の表面処理済みのアルミニウム板に、下記の画像形成層用塗布液Aを塗布し、80℃で3分間乾燥して平版印刷用原版を得た。乾燥後の塗布量は1.2g/m²であった。

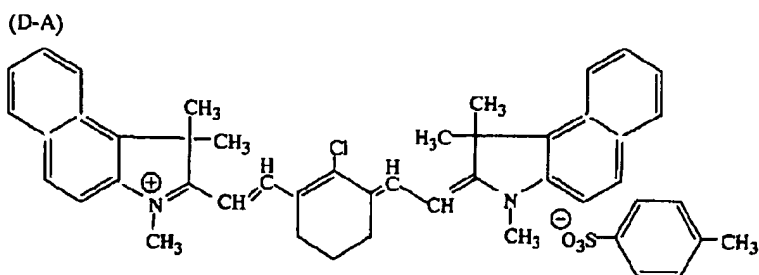
【0050】

0℃、2分間乾燥させて、乾燥塗布重量約0.6g/m²のオーバーコート層を有する感熱性平版印刷用原版を作製した。

た。このオーバーコート層未塗布の原版を比較用印刷原版とした。この比較用印刷原版を、実施例1と同様に露光し、印刷したところ、湿し水量を標準から2目盛り絞った条件では地汚れが発生した。この結果から、光熱変換剤を画像形成層に含有させることで、印刷条件の変動に対する汚れ難さのラチチュードが狭くなっていることが分かった。なお、実施例1のオーバーコート層塗布前の画像形成層のみの原版を実施例1と同条件で露光し印刷したが、全面地汚れとなった。光熱変換剤が含有されていないため低感度で、高感度用の露光条件では画像形成できなかったためである。

【0054】

【化3】



【0055】実施例2

実施例1で用いた塗布液Aのスルホン酸エステルポリマーに代えて、4-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)ベンジル=4-アクリロイルアミノベンゼンスルホナートのポリマー(重量平均分子量1.6万)を用いた以外は全て実施例1と同様にして感熱性平版印刷用原板を作製した。実施例1と同様に露光、印刷した結果、湿し水量を標準から2目盛り絞った条件でも汚れは発生せず、汚れ難さの良好なことを示した。

【0056】実施例3

実施例1で用いた塗布液Aのスルホン酸エステルポリマーに代えて、1-メチル-1-プロペニル=4-スチレンスルホナートのポリマー(重量平均分子量1.34万)を用いた以外は全て実施例1と同様にして感熱性平版印刷用原板を作製した。実施例1と同様に露光、印刷した結果、湿し水量を標準から2目盛り絞った条件でも汚れは発生せず、汚れ難さの良好なことを示した。

【0057】実施例4～6

実施例1で用いたオーバーコート層の水溶性染料として、実施例4では(D-1)を、実施例5では(D-9)を、実施例6では(D-10)を用いた。それ以外は実施例1と同様にして感熱性平版印刷用原板を作製した。次いで、これらの印刷用原板を実施例1と同様に露光、印刷した結果、どちらの印刷版も汚れのない良好な印刷物が得られた。また、湿し水量を標準から2目盛り

(塗布液B)

GANTREZ AN139BF (米国GAF社製ビニルメチルエーテル、マレイン酸、無水マレイン酸共重合体)	1.4g
テトラヒドロフラン	8g
メチルエチルケトン	4g
1-メトキシ-2-プロパノール	6g

【0061】このように作製した印刷用原板を実施例1と同じプレートセッターで650mJ/m²で露光し、実施例1と同様に印刷した。その結果、版を印刷機に装着するときインキで汚れた指が触った箇所も汚れとならず良好な印刷物が得られた。

【0062】比較例2

実施例9で用いた塗布液Bに本明細書記載の染料(D-11)を0.14g加えた以外は実施例9と同様にして画像形成層を塗布し、オーバーコート層のない比較用印刷原板を作製した。次いで、実施例9と同様に露光、印

刷った条件でも汚れは発生しなかった。

【0058】実施例7～8

実施例1のオーバーコート層のポリアクリル酸の代わりに、実施例7ではポリメタクリル酸ナトリウム(重量平均分子量1.5万)を、実施例8ではポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸(重量平均分子量1.5万)を用いた。それ以外は実施例1と同様にして感熱性平版印刷用原板を作製した。次いで、これらの印刷用原板を実施例1と同様に露光、印刷した結果、どちらの印刷版も汚れのない良好な印刷物が得られた。また、湿し水量を標準から2目盛り絞った条件でも汚れは発生しなかった。

【0059】実施例9

実施例1で作製したアルミニウム基板上に、ポリアクリル酸(重量平均分子量25万)の0.25重量%メタノール溶液からなる下塗り液を塗布量10g/m²で塗布し、100℃で60秒間乾燥して乾燥塗布重量25mg/m²の下塗りを有するアルミニウム基板を作製した。この表面処理済みアルミニウム板に、下記の画像形成層用塗布液Bを塗布し、80℃で3分間乾燥して乾燥塗布量1.2g/m²の画像形成層を有する基板を得た。さらに、この基板上に実施例1と同じオーバーコート層を設け、感熱性平版印刷用原板を作製した。

【0060】

刷したところ、印刷版を印刷機に装着する時にインキで汚れた指が触った箇所が指紋状の汚れとなった。この比較例から、水溶性オーバーコート層は親油性物質による汚染防止に有用であることが示された。

【0063】

【発明の効果】本発明によれば、従来の感熱性平版印刷用原板の問題を解決した高感度で印刷時の汚れ難さに優れ、さらに、保管時および取り扱い時の汚染による印刷汚れを防止した現像不要の感熱性平版印刷用原板が得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AB03 AC08 AD01 BE00
BE10 BG00 CB41 CB42 DA03
DA18
2H096 AA06 BA11 BA20 EA04 EA23
2H114 AA04 AA24 AA27 AA30 BA01
BA10 DA03 DA04 DA34 DA41
DA43 DA46 DA50 DA53 EA02
EA04 EA10